

心不甘中甾体皂甙元的分离和结构鉴定 (3)

杨仁洲^{a)} 寸富兰^{b)} 陈昆昌^{c)} 朱小琪^{d)}

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

摘要 本文报告心不甘 (*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer) 根的粗甙经盐酸水解后的总甙元中分离的甙元E和F的结构鉴定。甙元F经鉴定为 $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin (2)。甙元E (ranmogenin D) 为新化合物, 其结构经IR、MS、 ^1H NMR和 ^{13}C NMR谱分析推定如(1)所示。

关键词 心不甘; 兰茂甙元D

前三报^[1-3]我们报告了自心不甘 (*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer) 根中鉴定了几个甾体皂甙元, 本文继续报告心不甘总甙经酸水解后总甙经硅胶柱层析分离后所得的另外二个皂甙元E和F的结构鉴定。

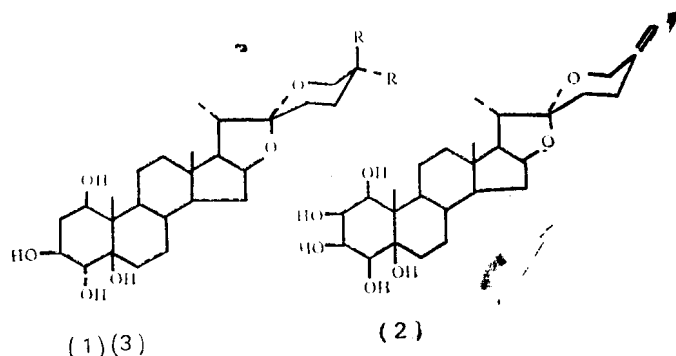
甙元 F 与前报^[3]醋酸乙酯萃取部份所得游离甙元F系同一化合物, mp>300°C, $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_7$ ($M^+=478$), 无色结晶。F经醋酐-吡啶常法乙酰化得到四乙酰化衍生物, 无色结晶, mp 114—116°C。 $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_{11}$ ($M^+=646$)。F经IR、MS及 ^1H NMR谱鉴定 (数据见实验) 为已知的 $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin (2)^[4], 但Takahira等是在经过乙酰化后才分离到 $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin的四乙酸酯, 我们首次自植物中得到 $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin。

甙元 E 无色结晶, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_6$ ($M^+=464$), mp>300°C, 其25 β -Me螺甾环结构 [$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 970, 940, 905>885; ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, TMS, δ): 1.08 (3H, d, $J=7\text{Hz}$)^[5]]。由于19-Me邻位有1 β 、5 β -羟基取代, 19-Me的化学位移显著移向低场 [δ 1.60ppm (3H, s) (in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)]与ranmogenin A及B的19-Me化学位移值一致^[2]。E经醋酐-吡啶常法乙酰化可得到E的三乙酸酯衍生物, $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_9$ ($M^+=590$), 但多种溶剂仍未能使之结晶, 其 ^1H NMR谱与前报^[3]化合物D (兰茂甙元B, ranmogenin B, 3) 的三乙酸酯的 ^1H NMR谱比较, 两者的19-Me、三个OAc及其同碳质子的化学位移均一致 [δ 1.24ppm (3H, s, 19-Me), 2.00, 2.13, 2.21 (各3H, s, 3 $\times$ OAc), 5.48 (1H, br.t, $J=2\text{Hz}$, 3 α -H), 5.83 (1H, br.s 1 α -H), 5.89 (1H, d, $J=2\text{Hz}$, 4 β -H) (E三乙酸酯); 1.25 (3H, s, 19-Me), 2.01, 2.14, 2.22 (各3H, 3 $\times$ OAc), 5.50 (1H, br.t, $J=2\text{Hz}$, 3 α -H), 5.83 (1H, br.s, 1 α -H),

1986-06-05收稿

a) 现已调中国科学院华南植物研究所; b) 云南省曲靖地区药检所; c) 现已调昆明医学院第一附属医院;
d) 现已调中国科学院昆明分院

5.90 (1H, d, $J=2\text{Hz}$, $4\beta\text{-H}$) (ranmogenin) B三乙酸酯), (in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)], 表明两者羟基的位置和构型是一致的, 即具 1β 、 3β 、 4α 、 $5\beta\text{-OH}$, 两者的差异在于甾元E具 $25\beta\text{-Me}$, 而ranmogenin B则为 $\Delta^{25(27)}$ 结构。据以上分析, 甾元E (ranmogenin D) 的结构推定如(1)式。



(1) $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$

(3) R^1 , $\text{R}^2=\text{CH}_2$

实 验

各化合物的熔点均用微量熔点仪测定 (未校正)。IR用IR-450型仪测定。 ^1H NMR谱用 CDCl_3 及 $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 为溶剂, TMS为内标, WH-90型仪上测定。MS谱系用Finnigan-4510型仪测定 (EI离子源, 20eV)。

1. 分离 心不甘根粉 (1kg) 所得总甾^[3]用7%盐酸水解4小时, 醋酸乙酯萃取总甾元 (约11g)。总甾元以氯仿溶解, 经硅胶柱 (250g 硅胶, 干法装柱) 层析, 以氯仿和含有1—4%甲醇的氯仿为洗脱剂依次洗脱, 先后得到甾元A、B、C、D、E和F。甾元A、B、C和D已鉴定为3-epiruscogenin, 3-epi-neoruscogenin, tupisgenin和aurantigenin。

2. 甾元F 无色结晶, $\text{mp}>300^\circ\text{C}$, $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_7$, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 972, 947, 913, 887 (螺环); 870 ($\text{C}=\text{CH}_2$)。 ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, TMS, δ): 0.87 (3H, s, 18-Me), 1.08 (3H, d, $J=6.5\text{ Hz}$, 21-Me), 1.64 (3H, s, 19-Me), 4.04 (1H, d, $J=12.3\text{ Hz}$, 26-He), 4.80 (2H, br.s, $\text{C}=\text{CH}_2$)。 MS m/e : 478 (M^+), 460 (M^+-18), 442 ($460-18$), 387 [$\text{M}^+-(\text{C}_1-\text{C}_3)-\text{H}$, 90.5%], 358 ($387-\text{CHO}$), 275, 258, 137 ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}^+$, 基峰)。

甾元F经醋酐-吡啶常法乙酰化得到四乙酸酯衍生物, 无色结晶, $\text{mp } 114-116^\circ\text{C}$, $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_{11}$ 。 ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, δ): 0.78 (3H, s, 18-Me), 0.97 (3H, d, $J=6.5\text{ Hz}$, 21-Me), 1.16 (3H, s, 19-Me), 1.98, 2.11, 2.14, 2.15 (各3H, s, $4\times\text{OAc}$), 3.44 (1H, s, D_2O 交换后消失, $5\beta\text{-OH}$), 3.86 (1H, d, $J=12.3\text{ Hz}$, 26-He), 4.30 (1H, d, $J=12.3\text{ Hz}$, 26-Ha), 4.40 (1H, m, $16\alpha\text{-H}$), 4.78 (2H, br.s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.20 (1H, t, $J=3\text{ Hz}$, $3\alpha\text{-H}$), 5.53 (2H, m, $1\alpha-+4\alpha\text{-H}$), 5.67 (1H, t, $J=3\text{ Hz}$, $2\alpha\text{-H}$)。 MS m/e : 646 (M^+), 137 ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}^+$,

基峰)。

3. 甙元 E 无色针晶, $C_{27}H_{44}O_6$, $mp > 300^\circ C$ 。IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 970, 940, 905 > 885。 ^1H NMR (C_5D_5N , TMS, δ): 0.86 (3H, s, 18-Me), 1.08 (3H, d, $J = 7$ Hz, 25 β -Me), 1.15 (3H, d, $J = 6$ Hz, 21-Me), 1.60 (3H, s, 19-Me), 3.39 (1H, br.d, $J = 11$ Hz, 26-He), 4.05 (1H, br.d, $J = 11$ Hz, 26-Ha), 4.12 (1H, br.s, 3 α -H), 4.36 (1H, br.s, 16 α -H), 4.67 (2H, m, 1 α - + 4 β -H)。MS m/e : 464 (M^+), 389 [$M^+ - (C_1 - C_3) - H$], 139 (基峰)。

甙元 E 经醋酐-吡啶常法乙酰化得到三乙酸酯衍生物, 多种溶剂均未能使之结晶, $C_{33}H_{50}O_9$ 。 ^1H NMR 谱 (C_5D_5N , TMS, δ): 0.80 (3H, s, 18-Me), 1.08 (3H, d, $J = 7$, 25 β -Me), 1.13 (3H, d, $J = 6$ Hz, 21-Me), 1.24 (3H, s, 19-Me), 2.00, 2.13, 2.21 (各 3H, s, $3 \times OAc$), 3.37 (1H, br.d, $J = 11$ Hz, 26-He), 3.90 (1H, s, OH, D_2O 交换后消失), 4.05 (1H, br.d, $J = 11$ Hz, 26-Ha), 4.52 (1H, m, 16 α -H), 5.48 (1H, t, $J = 2$, 3 α -H), 5.83 (1H, br.s, 1 α -H), 5.89 (1H, d, $J = 2$ Hz, 4 β -H)。MS m/e : 590 (M^+), 575, 560, 518, 458, 447, 443, 429, 398, 139 ($C_9H_{15}O^+$, 基峰)。

参 考 文 献

- 1 杨仁洲, 朱小琪, 寸富兰等. 云南植物研究 1983, 5:229—230
- 2 杨仁洲, 陈昆昌, 寸富兰等. 云南植物研究 1984, 6:229—233
- 3 杨仁洲, 朱小琪, 寸富兰等. 云南植物研究 1987, 9:217—221
- 4 Takahira M, Kondo Y, Kusano G et al. *Yakugaku Zasshi* 1979, 99:528—532
- 5 Tori K, Nishikawa J, Seo S et al. *Steroids* 1982, 39:73—80

ISOLATION AND STRUCTURAL ELUCIDATION OF SPIROSTANE SAPOGENINS FROM TUPISTRA AURANTIACA (3)

Yang Renzhou*, Cun Fulan, Cheng Kunchang, Zhu Xiaoqi

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Aabstract This article reports the structures of two sapogenins of crude sapogenin from *Tupistra aurantiaca* Wall et Backer. Sapogenin F was identified as $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin (2). Sapogenin E, named ranmogenin D, is new compound. Its structure was established as (1) by the spectroscopic studies.

Key words *Tupistra aurantiaca*; New steroidal sapogenins

* has been transferred to South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou.